Beiträge zur Kenntnis des o-Jodchinolins und der Chlorjodchinoline.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Else Schroeder

aus

Danzig.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.

Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.

1913.

Referent und Dekan:

Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart

Nachdem Hedwig Fraenkel[1]) nachgewiesen hat, daß der von Claus und Grau[2]) als o-Jodchinolin beschriebene Stoff tatsächlich als ana-Chlor-o-Jodchinolin angesprochen werden muß, ist es ihr auch gelungen, reines o-Jodchinolin darzustellen und in seinen Eigenschaften zu studieren. Um letzteren Stoff nach der von Claus und Grau angegebenen Methode über die Diazoverbindung zu erhalten, muß darauf gesehen werden, daß das verwendete o-Amidochinolin chlorfrei ist, weshalb man die Reduktion des o-Nitrochinolins zum betreffenden Amin zweckmäßig nicht mit Zinnchlorür und Salzsäure, wobei immer die Möglichkeit einer Chlorierung vorliegt, sondern mit Eisenpulver und etwas Essigsäure, ausführt.

Hedwig Fraenkel hat vom o-, p- und ana-Jodchinolin die Nitro- und Amidoderivate gewonnen und aus letzteren durch Einführung von Chlor oder Brom einige Chlor- und Bromjodchinoline erhalten.

Da die Nitrierung des o-Jodchinolins sehr leicht und quantitativ erfolgt, so war mit Sicherheit anzunehmen, daß es sich auch glatt sulfonieren lassen würde.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Howitz habe ich es unternommen, die Sulfosäure des o-Jodchinolins darzustellen und zu untersuchen. Ich konnte feststellen, daß die Bildung der Sulfosäure sehr leicht erfolgt und daß die Sulfogruppe, wie zu erwarten war, in die ana-Stellung des Chinolinrings eintritt.

---

[1]) Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1908.

[2]) J. f. pr. Ch. (2,) 48, 160.

Es fiel mir ferner die Aufgabe zu, verschiedene Chlorjodchinoline, von denen bis jetzt nur wenige bekannt waren, herzustellen. Hedwig Fraenkel hatte o-Jod-ana-Chlorchinolin, p-Jod-ana-Chlorchinolin und ana-Jod-o-Chlorchinolin bereits beschrieben, und zwar sind diese Verbindungen von ihr aus den betreffenden Jodamidochinolinen durch Ersatz der Amidogruppe über die Diazoverbindung durch Chlor nach Sandmeyer erhalten worden. Die Bildung dieser Chlorjodchinoline auf dem genannten Wege ist aber insofern nicht ganz einwandfrei, als dabei immer die Möglichkeit gegeben war, daß während des Verlaufs der Reaktion auch das Jod durch Chlor ersetzt worden sein könnte. Und da Howitz in Gemeinschaft mit Schweißtal[1]), R. Kern[2]) und Anderen die Beobachtung gemacht hat, daß in Bromamidochinolinen, besonders wenn die beiden Substituenten in o-Stellung zu einander sich befinden, bei Ausführung der Sandmeyerschen Reaktion mit Kupferchlorür statt der zu erwartenden Chlorbromchinoline, Dichlorchinoline gebildet werden, so mußte man bei den Jodamidochinolinen unter den gleichen Umständen, wegen der leichteren Beweglichkeit des Jods dem Chlor gegenüber, umsomehr mit der Möglichkeit eines Austausches von Jod gegen Chlor rechnen. Nach dem Ergebnis der von Hedwig Fraenkel ausgeführten Untersuchungen schien allerdings der Verlauf der Sandmeyerschen Reaktion bei den Jodamidochinolinen in der Hauptsache ein normaler zu sein. Trotzdem war es wünschenswert, um jeden Einwand auszuschließen, zu den von Hedwig Fraenkel dargestellten Jodchinolinen auch auf dem umgekehrten Wege, nämlich über die Chloramidochinoline durch Einführung von Jod über die Diazoverbindung zu gelangen. Es ist mir auch in der Tat gelungen, auf diese Weise die nämlichen von Hedwig

[1]) Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1905.
[2]) Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1906.

Fraenkel beschriebenen Chlorjodchinoline zu erhalten. Am meisten interessierte von ihnen das ana-Chlor-o-Jodchinolin, weil es ohne Zweifel den Stoff repräsentiert, den Claus und Grau seinerzeit in Händen hatten und den sie irrtümlicherweise für o-Jodchinolin hielten. Auch sie sind zu dieser Verbindung dadurch gelangt, daß sie im ana-Chlor-o-Amidochinolin die Amidogruppe durch Jod ersetzten. Da sie nämlich die Reduktion des o-Nitrochinolins mit Zinnchlorür und Salzsäure ausführten, war neben der Bildung der Amidogruppe gleichzeitig eine Chlorierung in der ana-Stellung eingetreten, so dass sie als Ausgangsmaterial nicht, wie sie annahmen, o-Amidochinolin, sondern ana-Chlor-o-Amidochinolin benützten.

Von Chlorjodchinolinen, die beide Halogene im Benzolring enthalten, stellte ich noch m-Jod-o-Chlor und m-Chlor-o-Jodchinolin dar und hatte dabei auch mehrmals Gelegenheit, Studien über den Verlauf der Sandmeyerschen Reaktion anzustellen.

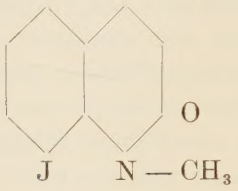
Schließlich versuchte ich noch solche Chlorjodchinoline zu erhalten, die das Chlor in der β-Stellung des Pyridinrings und das Jod im Benzolring enthalten. Als Ausgangsmaterial für diese Verbindungen diente mir das von Edinger und Lubberger[1] zuerst beschriebene β-Chlorchinolin, aus dem ich nach Monaths[2] Angaben die Nitro- und Amidoderivate darstellte, welche dann über die Diazoverbindung in die Chlorjodchinoline übergeführt wurden. Von diesen konnte ich Nitro- und Amidoderivate, sowie Chlordijodchinoline gewinnen. Bei der Nitrierung der β-Chlordijodchinoline bestätigte sich wieder die in zahlreichen Fällen beobachtete Regel, daß der Eintritt der Nitrogruppe, wenn möglich, stets in der ana- oder o-Stellung des Chinolinrings erfolgt und daß diese Tatsache auch durch das β-ständige Chloratom nicht geändert wird.

[1]) J. f. pr. Ch. 54 (2), 340.

[2]) Inaug.-Diss. Freiburg 1912.

Die Darstellung des zu den folgenden Versuchen nötigen o-Jodchinolins wurde nach der Vorschrift von Claus und Grau[1]) unter Berücksichtigung der von Hedwig Fraenkel[2]) beobachteten Vorsichtsmaßregeln ausgeführt.

Ortho-Jod-N-Methyl-Chinolon.



H. Fraenkel hatte das Jodmethylat des o-Jodchinolins bereits hergestellt, mußte aber wegen zu schlechter Ausbeute von der Oxydation zum o-Jod-N-Methylchinolon absehen.

Obgleich sich o-Jod-Chinolin mit Jodmethyl schon in der Kälte verbindet, geht die Bildung des Methylats nur sehr langsam vor sich. Es gelang mir, nach mehrtägigem, vorsichtigem Erhitzen der beiden Komponenten im Wasserbad auf 80—90° im Bombenrohr eine genügende Menge des Jodmethylats zu erhalten, um daraus das o-Jod-N-Methylchinolon darzustellen.

Es wurde aus dem Jodmethylat nach der von Decker[3]) angegebenen Methode durch Oxydation mit alkalischer Ferricyankaliumlösung in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Ich löste das Jodmethylat in heißem Wasser, filtrierte von unlöslichen Bestandteilen ab und trug die Lösung nach dem Erkalten tropfenweise in eine stark

[1]) J. f. pr. Ch. (2), 48, 160.
[2]) Inaug.-Diss. Freiburg, 1908.
[3]) J. f. pr. Ch. (2), 45, 162.

alkalische Ferricyankaliumlösung ein, die etwas mehr als die zur Oxydation nötige Menge des Salzes enthielt. Das Chinolon bildete sich sofort und fiel in gelben Flocken aus. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Aus einer Mischung von Benzol und Ligroin erhält man gelblich weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 168°.

Analyse:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Sbst.: 0,1005 g, CO_2 : 0,1564 g; H_2O : 0,0279 g.

($C_{10}H_8JNO$. Mol.-Gew. 285.)

Berechnet:	Gefunden:
42,11 % C	42,44 % C.
2,81 % H	3,10 % H.

Jodbestimmung:

Sbst.: 0,0935 g, AgJ: 0,0766 g.

Berechnet:	Gefunden:
44,56 % J	44,28 % J.

Ortho-Jod-Chinolin-ana-Sulfosäure.

Die Sulfurierung des o-Jodchinolins gelingt außerordentlich leicht. Man löst das o-Jod-Chinolin in wenig konzentrierter Schwefelsäure und trägt die Lösung in

die 10—15fache Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von 40 % Anhydridgehalt unter Eiskühlung langsam ein. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt und nach dem Erkalten in etwa das fünffache Volumen Eiswasser gegossen. Nach längerem Stehen fallen gelb bis braun gefärbte Kriställchen aus, deren Abscheidung nach 24 Stunden beendet ist.

Die o-Jod-Chinolin-ana-Sulfosäure läßt sich aus kochendem Wasser umkristallisieren und bildet weiße, glänzende Blättchen, die kein Wasser enthalten und sich bei 300° noch nicht zersetzen.

Analyse:

Jod- und Schwefelbestimmung.

Sbst.: 0,1556 g, AgJ: 0,1086 g; $BaSO_4$: 0,1090 g.

($C_9H_6NJSO_3$. Mol.-Gew. 335.)

Berechnet:	Gefunden:
9,57 % S	9,62 % S.
37,90 % J	37,73 % J.

Stellungsnachweis für die Sulfogruppe in der ortho-Jod-Chinolinsulfosäure.

Obgleich nach den beim Chinolin geltenden Orientierungsregeln bestimmt zu erwarten war, daß die Sulfogruppe in die ana-Stellung eintreten würde, so lieferte ich doch einen direkten Stellungsnachweis dadurch, daß ich die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe ersetzte und so zu dem bereits von H. Fraenkel[1] dargestellten und in seiner Konstitution sicher bestimmten o-Jod-ana-Nitro-Chinolin gelangte.

[1] Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1008.

Ich trug einen Teil der o-Jod-Chinolin-Sulfosäure in die sechsfache Gewichtsmenge eines Gemisches von gleichen Teilen rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure ein und erwärmte die Mischung eine Stunde auf dem Wasserbade. Dabei wurde die Sulfogruppe abgespalten und durch die Nitrogruppe ersetzt. Beim Eintragen der erkalteten Reaktionsflüssigkeit in Eiswasser fiel das entstandene Nitroprodukt in gelben Flocken aus, die bei 190° schmolzen. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol erhielt ich gelbe Nädelchen, die den von H. Fraenkel für o-Jod-ana-Nitro-Chinolin beobachteten Schmelzpunkt von 192° zeigen.

Natriumsalz der ortho-Jod-Chinolin-ana Sulfosäure.

$C_9H_5J \cdot N \cdot SO_3Na$.

Ich löste o-Jod-Chinolin-ana Sulfosäure in Wasser und neutalisierte die Lösung mit reinem Natriumcarbonat. Bei genügender Konzentration der Lösung fielen weiße schimmernde Blättchen aus, die kein Kristallwasser enthalten. Beim Erhitzen auf 100° blieb das Gewicht konstant.

Analyse:

Natriumbestimmung.

Sbst.: 0,1172 g, Na_2SO_4: 0,0221 g.

($C_9H_5NJSO_3Na$. Mol.-Gew. 357.)

Berechnet:	Gefnnden:
6,43 % Na	6,11 % Na.

Bariumsalz der ortho-Jod-Chinolin-ana-Sulfosäure.

$(C_9H_5J \cdot N \cdot SO_3)_2Ba$

Ich löste o-Jod-Chinolin-ana-Sulfosäure in Wasser und neutralisierte die Lösung vorsichtig mit Ätzbaryt. Es schieden sich weiße Blättchen aus, die wasserfrei sind.

Analyse:

Bariumbestimmung.

Sbst.: 0,1522 g, $BaSO_4$: 0,0436 g.

($(C_9H_5JNSO_3)_2Ba$. Mol.-Gew. 805.)

Berechnet:	Gefunden:
17,06 % Ba	16,86 % Ba.

Silbersalz der ortho-Jod-Chinolin-ana-Sulfosäure.

$C_9H_5J \cdot N \cdot SO_3Ag + \frac{1}{2} H_2O$.

Die neutrale Lösung des Natriumsalzes der o-Jod-Chinolin-ana-Sulfosäure wurde mit Silbernitratlösung versetzt. Das Silbersalz fällt als kristallinischer Niederschlag aus, der sich an der Luft rasch dunkel färbt. Er kann aus kochendem Wasser umkristallisiert werden und bildet dann weiße, silberglänzende Blättchen. Die Substanz ergab bei 110° einen Gewichtsverlust, der $\frac{1}{2}$ Molekül Kristallwasser entspricht.

Analyse:

Wasserbestimmung.

Sbst.: 0,2072 g. Abnahme: 0,0038 g.

($C_9H_5JNSO_3Ag + \frac{1}{2} H_2O$. Mol.-Gew. 451.)

Berechnet:	Gefunden:
1,99 % H_2O	1,83 % H_2O.

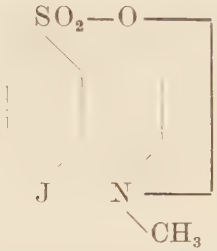
Silberbestimmung.

Sbst.: 0,2034 g. AgCl: 0,0655 g.

($C_9H_5JNSO_3Ag$. Mol.-Gew. 442.)

Berechnet:	Gefunden:
24,42 % Ag	24,24 % Ag.

Methylbetain der ortho-Jod-Chinolin-ana-Sulfosäure.



Das gut getrocknete Silbersalz der o-Jod-Chinolin-ana-Sulfosäure wurde mit der molekularen Menge Jodmethyl im Bombenrohr ungefähr 2 Stunden auf 130° erhitzt. Es entsteht dabei eine ganz geringe Menge des Methylesters, in der Hauptsache aber das Methylbetain.

Um das überschüssige Jodmethyl und den gebildeten Methylester zu entfernen, zog ich den Rückstand mehrmals mit Äther aus und kochte ihn dann mit Wasser. Dabei ballte sich das gebildete Jodsilber zusammen und konnte abfiltriert werden. Das gelblich gefärbte Filtrat enthielt das Methylbetain, das sich beim Eindampfen der Lösung auf ein kleines Volumen in gelblichen Blättchen abschied. Die Substanz schmilzt unter Schwärzung bei 292°.

Analyse:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Sbst.: 0,1088 g, CO_2: 0,1368 g, H_2O: 0,0284 g.

$C_{10}H_8JNSO_3$. (Mol.-Gew. 349.)

Berechnet:	Gefunden:
34,38 % C	34,29 % C.
2,29 % H	2,92 % H.

Äthylester der ortho-Jod-Chinolin-ana-Sulfosäure.

$C_9H_5J \cdot N \cdot SO_3C_2H_5$.

Das trockene Silbersalz der o-Jod-Chinolin-ana-Sulfosäure wurde mit der molekularen Menge Jodäthyl im Bombenrohr drei Stunden auf 130° erhitzt. Es bildeten sich in ungefähr gleicher Menge der Äthylester und das isomere Äthylbetain.

Ich zog die Reaktionsmasse mehrere Male mit Äther aus, aus dem nach dem Verdunsten der Äthylester auskristallisierte. Er bildet aus Alkohol weiß bis gelblich gefärbte Blättchen, die bei 156° schmelzen.

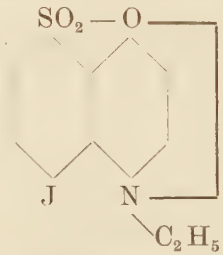
Analyse:

Sbst.: 0,0908 g, CO_2: 0,1216 g, H_2O: 0,0243 g.

$C_{11}H_{10}JNSO_3$. (Mol.-Gew. 363.)

Berechnet:	Gefunden:
36,36 % C	36,52 % C.
2,75 % H	2,99 % H.

Äthylbetain der ortho-Jod-Chinolin-ana-Sulfosäure.



Der mit Äther ausgezogene Reaktionsrückstand wurde mit Wasser ausgekocht, das gebildete Jodsilber abfiltriert und das gelblich gefärbte Filtrat eingedampft.

Das Äthylbetain schied sich in weißen Kristallblättchen ab, die gegen 340° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

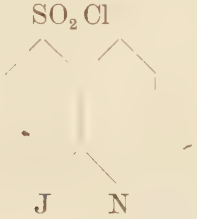
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Sbst.: 0,1021 g, CO_2: 0,1350 g, H_2O: 0,0270 g.

$C_{11}H_{10}JNSO_3$. (Mol.-Gew. 363.)

Berechnet:	Gefunden:
36,36 % C	36,06 % C.
2,75 % H	2,96 % H.

Ortho-Jod-Chinolin-ana-Sulfochlorid.



Das sorgfältig getrocknete Natriumsalz der o-Jod-Chinolin-ana-Sulfosäure wird mit etwas mehr als der theoretisch notwendigen Menge Phosphorpentachlorid gut verrieben und das Gemisch im Ölbad zwei Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten zersetzt man die Reaktionsmasse vorsichtig mit Eiswasser und nimmt das gebildete Sulfochlorid mit Äther auf. Beim Verdunsten des Äthers bleibt das Sulfochlorid in Form von breiten, gelblichen Nadeln zurück. Bei nochmaligem Umkristallisieren aus Äther oder Chloroform erhält man gelbliche Nadeln oder Prismen, die bei 116° schmelzen.

Analyse:

Chlor- und Jodbestimmung nach Carius.

Sbst.: 0,1765 g; AgCl + AgJ : 0,1906 g.

Abnahme im Chlorstrom 0,0454 g.

$C_9H_5JNSO_2Cl$. (Mol.-Gew. 353,5.)

Berechnet:	Gefunden:
45,97 % Cl + J	46,36 % Cl + J.
35,92 % J	35,70 % J.
10,04 % Cl	10,38 % Cl.

Ortho-Jod-Chinolin-ana-Sulfamid.

In die ätherische Lösung des Sulfochlorids wurde trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Neben Chlorammonium bildet sich dann das o-Jod-Chinolin-ana-Sulfamid.

Beim Einleiten des Gases bildet sich ein weißer kristallinischer Niederschlag, der in der Hauptsache aus Salmiak besteht, aber auch etwas Amid beigemengt enthält. Die Hauptmenge des Sulfamids befindet sich in der ätherischen Lösung und wird aus dieser beim Verdunsten des Äthers als weißes kristallinisches Pulver erhalten. Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser scheidet es sich in weißen Blättchen aus, die bei 212° schmelzen.

Analyse:

Stickstoffbestimmung.

Sbst.: 0,1466 g, N: 11 ccm (28°, 746 mm).

$C_9H_7JN_2SO_2$. (Mol.-Gew. 334.)

Berechnet:	Gefunden:
8,38 % N	8,04 % N.

Schwefelbestimmung:
Sbst.: 0,1052 g, $BaSO_4$: 0,0745 g.

Berechnet:	Gefunden:
9,60 % S	9,72 % S.

Ana-Chlor-ortho-Jod-Chinolin.

Nach den Untersuchungen von H. Fraenkel[1]) ist der von Claus und Grau[2]) als o-Jodchinolin beschriebene Stoff das o-Jod-ana-Chlorchinolin. Diese Verbindung entsteht auch, wie H. Fraenkel ebenfalls nachgewiesen hat, wenn man o-Jod-ana-Amido-Chinolin diazotiert und mit Kupferchlorür nach Sandmeyer behandelt. Da aber nach dieser Darstellung immer noch die Möglichkeit vorlag, daß gleichzeitig neben dem Eintritt von Chlor für die Amidogruppe auch Jod durch Chlor ersetzt wurde, so war es von Interesse, die Verbindung auch auf dem umgekehrten Weg, nämlich aus dem ana-Chlor-o-Amido-Chinolin durch Ersatz der Amidogruppe durch Jod zu erhalten.

Zu dem Zweck stellte ich mir zunächst reines ana-Chlor-Chinolin dar. Ich ging dabei von reinem ana-Nitro-Chinolin aus, das ich mit Eisenpulver zu Amidochinolin reduzierte. Dieses diazotierte ich und führte nach Sandmeyer mittels Kupferchlorür Chlor ein. Das bei

[1]) Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1908.
[2]) J. f. pr. Ch. (2), 48, 160.

der Destillation mit Wasserdampf als Öl übergehende ana-Chlor-Chinolin erstarrte rasch zu einer festen kristallinischen Masse, die, aus Alkohol umkristallisiert, lange weiße Nadeln bildete, deren Schmelzpunkt bei 44—45° lag, während Claus und Junghanns,[1]) die ana-Chlorchinolin zuerst darstellten, den Schmelzpunkt zu 31° angaben.

Da auch die von mir für ana-Chlor-o-Nitro- und ana-Chlor-o-Amido-Chinolin beobachteten Schmelzpunkte mit den von Claus und Junghanns gefundenen nicht übereinstimmten, so habe ich diese Produkte nochmals eingehend untersucht und lasse ihre Beschreibung hier folgen.

Ana-Chlor-ortho-Nitro-Chinolin.

Zur Ausführung der Nitrierung trug ich nach den Angaben von Claus und Junghanns[1]) einen Teil ana-Chlorchinolin in das sechsfache Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Salpetersäure (1,52) und konzentrierter Schwefelsäure unter guter Eiskühlung ein. Das Gemisch erwärmte ich ungefähr eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, bis ich mich überzeugte, daß kein unverändertes Chlorchinolin mehr vorhanden war. Darauf goß ich die erkaltete Lösung in viel Eiswasser und erhielt einen flockigen gelben Niederschlag, der abfiltriert und gut ausgewaschen wurde. Das Filtrat machte ich alkalisch, fand aber, daß die Menge des Nitroproduktes,

[1]) J. f. pr. Ch. (2), 48, 253 ff.

die dabei ausfiel, zu gering war, um sie weiter zu untersuchen. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol fielen lange, gelbe Nadeln aus, die den Schmelzpunkt von 136° zeigten. Claus und Junghanns geben als Schmelzpunkt 184° an.

Analyse:

Stickstoffbestimmung.

Sbst.: 0,1284 g, N: 16 ccm, 21° 734 mm.

($C_9H_5ClN_2O_2$. Mol.-Gew. 208,5.)

Berechnet:	Gefunden:
13,44%	13,62% N.

Ana-Chlor-ortho-Amido-Chinolin.

Diese Verbindung wurde aus dem ana-Chlor-o-Nitro-Chinolin nach zwei Methoden erhalten. Ein Teil des ana-Chlor-o-Nitro-Chinolins wurde mit der siebenfachen Menge Eisenpulver reduziert, wobei zum Einleiten der Reaktion Essigsäure verwandt wurde. Die fast zur Trockne eingedampfte Reactionsmasse wurde mehrmals ausgeäthert, der Äther verjagt und die erhaltene Substanz aus Alkohol umkristallisiert. Sie fiel in schönen hellbraunen Nadeln aus, die bei 75° schmelzen. Um das Amido-Chinolin sicher rein zu erhalten, destillierte ich einen Teil mit Wasserdampf über. Die so erhaltenen gelblichen Nadeln zeigten nach dem Umkristalli-

sieren aus Alkohol ebenfalls den Schmelzpunkt von 75°. Zu der nämlichen Verbindung vom gleichen Schmelzpunkt gelangt man durch Reduction des o-Nitro-ana-Chlor-Chinolins mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Claus und Junghanns hatten den Schmelzpunkt zu 69° angegeben.

Analyse:

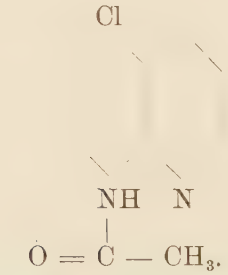
Stickstoffbestimmung.

Sbst.: 0,1719 g, N: 24,9 ccm, 26°, 742 mm.

($C_9H_7ClN_2$. Mol.-Gew. 178,5.)

Berechnet:	Gefunden:
15,70 % N	15,60 % N.

Ana-Chlor-Acetyl-ortho-Amido-Chinolin.



Um das ana-Chlor-Amido-Chinolin noch näher zu charakterisieren, versuchte ich, den Acetylrest in die Amidogruppe einzuführen.

Ana-Chlor-o-Amido-Chinolin wurde in Benzol gelöst, mit einem kleinen Überschuß von Essigsäureanhydrid versetzt und diese Lösung im Vakuumexsikkator sich selbst überlassen. Nach und nach schieden sich feine, bräunlichweiße Nadeln aus, die abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Es fielen lange weiße Nadeln aus, die sich am Licht bräunlich färben und

den Schmelzpunkt von 140° zeigten. Sie enthalten kein Kristallwasser.

Analyse:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Sbst.: 0,1261 g, CO_2: 0,2755 g; H_2O: 0,0485 g.

($C_{11}H_9N_2ClO$. Mol.-Gew. 220,5.)

Berechnet:	Gefunden:
59,87 % C	59,59 % C.
4,08 % H	4,30 % H.

Ana-ortho-Dichlor-Chinolin.

Um jeden Zweifel an der Identität des von mir dargestellten ana-Chlor-o-Amido-Chinolins auszuschließen, wollte ich das sowohl von Claus und Junghanns,[1]) wie von Claus und Schöller[2]) und von La Coste[3]) beschriebene o-ana-Dichlorchinolin darstellen. Ich hielt mich dabei an die Angaben von Claus und Junghanns, diazotierte das ana-Chlor-o-Amido-Chinolin in salzsaurer Lösung und führte nach Sandmeyer mittels Kupferchlorür Chlor ein. Nachdem ich die Reaktionsflüssigkeit mit Alkali übersättigt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen hatte, erhielt ich eine weiße, flockige Substanz, die aus heißem Alkohol in

[1]) J. f. pr. Ch. (2), 48, 260.
[2]) J. f. pr. Ch. (2), 48, 147.
[3]) Ber. 15, 561.

langen, glänzenden Nadeln auskristallisierte und den von den genannten Autoren angegebenen Schmelzpunkt von 94° zeigte.

Analyse:

Chlorbestimmung.

Sbst.: 0,1002 g, AgCl : 0,1446 g.

($C_9H_5Cl_2N$. Mol.-Gew. 198.)

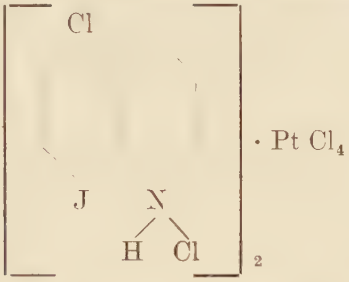
Berechnet:	Gefunden:
35,80 % Cl.	35,68 % Cl.

Ana-Chlor-ortho-Jod-Chinolin.

Um zu dem ana-Chlor-o-Jod-Chinolin zu gelangen, löste ich das ana-Chlor-o-Amido-Chinolin in mäßig konzentrierter Schwefelsäure, diazotierte in der Kälte und ließ etwas mehr als die berechnete Menge Jodkalium hinzufließen. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaktion beendet. Das alkalisch gemachte Reaktionsgemisch unterwarf ich der Destillation mit Wasserdampf, wobei weiße Nadeln übergingen, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Die so erhaltenen weißen glänzenden Nadeln färben sich am Licht allmählich dunkel und schmelzen bei 138° in Übereinstimmung mit dem von H. Fraenkel[1]) auf dem umgekehrten Weg erhaltenen Produkt.

[1]) Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1908.

Platindoppelsalz des ana-Chlor-ortho-Jodchinolins.



Ich löste das Chlorjodchinolin in mäßig konzentrierter Salzsäure im Überschuß und versetzte mit Platinchlorid. Das Platinsalz fiel als orangeroter kristallinischer Niederschlag aus, der aus alkoholischer Salzsäure umkristallisiert werden konnte. Orangerote Nadeln, die kein Kristallwasser enthalten und sich bei 260° zersetzen.

Analyse:

Platinbestimmung.

Sbst.: 0,2166 g, Pt : 0,0428 g.

($C_{21}H_{12}N_2J_2Cl_8Pt$. Mol.-Gew. 988,6.)

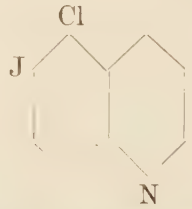
Berechnet:	Gefunden:
19,70 % Pt	19,76 % Pt.

Ana-Jod-ortho-Chlor-Chinolin.

Diese Verbindung, die von H. Fraenkel aus dem ana-Jod-o-Amidochinolin über die Diazoverbindung nach Sandmeyer erhalten worden war, suchte ich auf dem umgekehrten Weg, nämlich aus dem o-Chlor-

ana-Amido-Chinolin durch Einführung von Jod für die Amidogruppe zu gewinnen. Zu diesem Zweck ging ich von reinem o-Amido-Chinolin aus, in dem ich nach Sandmeyer die NH_2-Gruppe mittels Kupferchlorür durch Chlor ersetzte, um so zu dem von Claus und Schöller[1]) beschriebenen o-Chlorchinolin zu gelangen. Nach der Vorschrift von Schöller stellte ich dann das o-Chlor-ana-Nitro-Chinolin her und reduzierte dieses mit Eisenpulver und etwas Essigsäure zu o-Chlor-ana-Amido-Chinolin, das sich mit dem von Claus und Schöller durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure hergestellten Produkt identisch erwies. Das o-Chlor-ana-Amido-Chinolin löste ich in mäßig konzentrierter Schwefelsäure, diazotierte unter Eiskühlung und gab die nötige Menge Jodkalium dazu. Nachdem durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade die Umsetzung beendigt war, machte ich das Reaktionsgemisch alkalisch und unterwarf es der Destillation mit Wasserdampf. Schon im Kühler schieden sich weiße Blättchen ab, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Es fielen feine weiße Nadeln aus, die bei 118° schmelzen. Da auch H. Fraenkel den Schmelzpunkt der von ihr auf dem anderen Wege erhaltenen Verbindung zu 118° angibt, so ist an der Identität der beiden Stoffe nicht zu zweifeln.

Para-Jod-ana-Chlor-Chinolin.



Um diesen Stoff aus dem ana-Chlor-p-Amidochinolin darzustellen, ging ich vom reinen p-Nitro-Chinolin aus, das

[1]) J. f. pr. CH. (2), 48, 141.

ich mit Eisenpulver zu p-Amido-Chinolin reduzierte. Dieses wurde nach der Vorschrift von Claus und Schnell[1]) in Eisessig bromiert, und ich erhielt die bei 67° schmelzenden, silberglänzenden Kristallblättchen des p-Amido-ana-Brom-Chinolins, für das Meigen[2]) den Konstitutionsbeweis geliefert hat. Nach der Vorschrift von Kern[3]) führte ich dieses durch Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr in p-Amido-ana-Chlor-Chinolin über und erhielt die bei 128° schmelzenden Nadeln des von Kern beschriebenen Produktes.

Das p-Amido-ana-Chlorchinolin löste ich in mäßig konzentrierter Schwefelsäure, diazotierte unter Eiskühlung und gab etwas mehr als die berechnete Menge Jodkalium dazu. Nach beendeter Umsetzung wurde das alkalisch gemachte Reaktionsgemisch der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Schon im Kühler setzte sich eine weiße kristallinische Substanz ab, die abfiltriert und getrocknet wurde. Sie zeigte den Schmelzpunkt von 140°. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol erhielt ich weiße Nädelchen, die sich am Licht rasch rötlich färbten. Sie zeigen den Schmelzpunkt von 141°, den auch H. Fraenkel für das von ihr auf anderem Wege erhaltene Produkt festgestellt hat.

Analyse:

Jod- und Chlorbestimmung.

Sbst.: 0,1276 g AgCl u. AgJ : 0,1675 g.

(C_9H_5ClJN. Mol.-Gew. 289,5.)

Abnahme im Chlorstrom: 0,0401 g.

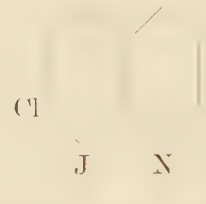
Berechnet:	Gefunden:
56,13 % J u. Cl	56,38 % J u. Cl.
43,87 % J	43,64 % J.
12,26 % Cl	12,49 % Cl.

[1]) J. f. pr. Ch. 53, 120.

[2]) J. f. Ch. 73, 248.

[3]) Inaug.-Diss. Freiburg 1906.

Ortho-Jod-meta-Chlorchinolin.



Um zum o-Jod-m-Chlor-Chinolin zu gelangen, ging ich vom reinen m-Nitrochinolin aus, das ich nach den Angaben von Nicodemus[1] aus m-Nitranilin mittels der Skraupschen Synthese herstellte. Das m-Nitrochinolin reduzierte ich nach der Vorschrift von Lind[2]) mit Eisenpulver zum m-Amido-Chinolin.

In dieses führte ich nach Sandmeyer mittels Kupferchlorür Chlor ein und erhielt das von Claus und Kayser[3]) beschriebene m-Chlorchinolin. Dieses nitrierte ich, reduzierte das entstandene Nitroprodukt in üblicher Weise und gelangte so zu dem ebenfalls von Claus und Kayser beschriebenen m-Chlor-o-Amido-Chinolin.

Ich löste es in der vierfachen Gewichtsmenge mäßig konz. Schwefelsäure, diazotierte unter Eiskühlung und trug etwas mehr als die berechnete Menge Jodkalium ein. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch alkalisch gemacht und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging ein weißes Öl über, das beim Abkühlen erstarrte, und abfiltriert wurde. Aus Alkohol kristallisiert das o-Jod-m-Chlor-Chinolin in weißen Nädelchen, die einen Schmelzpunkt von 98° zeigen.

[1]) Inaug.-Diss., Freiburg 1907.
[2]) Inaug.-Diss., Freiburg 1909.
[3]) J. f. pr. Ch. (2), 48, 270.

Analyse:

Jod- und Chlorbestimmung.

Sbst.: 0,1050 g, AgCl + AgJ: 0,1369 g.

(C_9H_5ClJN. Mol.-Gew. 289,5.)

Abnahme im Chlorstrom 0,0331 g.

Berechnet:	Gefunden:
56,13 % J u. Cl	56,00 % J u. Cl.
43,87 % J	43,77 % J.
12,26 % Cl	12,22 % Cl.

Das zu obigem Versuche nötige m-Chlor-o-Amido-Chinolin konnte auch noch auf einem andern Weg erhalten werden. Wie nämlich R. Kern und auch Nicodemus beobachtet haben, kann in Bromamido-Chinolinen durch längeres Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure das Brom gegen Chlor ausgetauscht werden. Es mußte demnach aus m-Brom-o-Amidochinolin auf diese Weise auch das entsprechende Chlorderivat zu gewinnen sein.

Ich ging vom m-Amidochinolin aus, das ich nach Sandmeyer in das m-Bromchinolin überführte. Aus ihm erhielt ich durch direkte Nitrierung nach Claus und Vis[1]) das o-Nitro-m-Bromchinolin, das ich zum o-Amido-m-Brom-Chinolin reduzierte. Dieses erhitzte ich nach der von R. Kern[2]) angegebenen Methode mit Salzsäure im Bombenrohr und erhielt so das o-Amido-m-Chlorchinolin von Claus und Kayser[3] vom Schmelzpunkt 114°. Aus ihm wurde durch Diazotieren in Schwefelsäure und Einführung von Jod für die Diazo-

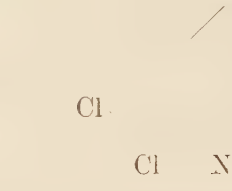
[1]) J. f. pr. Ch. (2), 48, 267.

[2]) Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1906.

[3]) J. f. pr. Ch. (2), 48, 270.

gruppe ebenfalls das oben beschriebene o-Jod-m-Chlorchinolin vom Schmelzpunkt 98° erhalten.

Ortho-meta-Dichlorchinolin.



Nachdem von Nicodemus[1]) nachgewiesen worden war, daß im o-Brom-m-Amido-Chinolin beim Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür ebenfalls neben dem Ersatz der Diazogruppe durch Brom auch gleichzeitig das Bromatom durch Chlor vertreten wird, wie dies früher schon von Schweißtal[2]) u. a. in verschiedenen analogen Fällen beobachtet wurde, war es von Interesse, das Verhalten des m-Brom-o-Amidochinolins bei der Sandmeyerschen Reaktion zu prüfen.

Da auch in letzterer Verbindung Brom und Amidogruppe zueinander in der o-Stellung sich befinden, so war mit Sicherheit zu erwarten, daß auch hier statt des Brom-Chlor-Chinolins das Dichlorchinolin entstehen würde. In das soeben erwähnte o-Amido-m-Brom-Chinolin führte ich nach Sandmeyer mittels Kupferchlorür Chlor ein und erhielt das erwartete o-m-Dichlorchinolin in weißen Nadeln, die den von Claus und Kayser angegebenen und später von Nicodemus bestätigten Schmelzpunkt von 85° zeigten.

Um festzustellen, ob das Brom gänzlich durch Chlor ersetzt war, wurde das Halogensilber im Asbestrohr gewogen und im Chlorstrom erhitzt. Es fand jedoch keine Gewichtsabnahme statt.

---

[1]) Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1907.
[2]) Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1905.

Analyse:

Chlorbestimmung.

Sbst.: 0,1371 g, AgCl: 0,1973 g.

($C_9H_5Cl_2N$. Mol.-Gew. 198.)

Berechnet:	Gefunden:
35,80 % Cl.	35,60 % Cl.

meta-Jod-ortho-Chlorchinolin.

Dieser Stoff konnte ebenfalls nach zwei Methoden, nämlich einerseits aus dem m-Jod-o-Amidochinolin durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor und andererseits aus dem o-Chlor-m-Amidochinolin durch Ersatz der Amidogruppe durch Jod gewonnen werden.

Um auf dem ersten Weg zum Ziel zu gelangen, ging ich vom reinen m-Amido-Chinolin aus, stellte durch Diazotieren und Einführen von Jod das von Lind[1]) beschriebene m-Jodchinolin dar, das ich nach seinen Angaben über die Nitroverbindung in das Amidoderivat überführte.

In dem so erhaltenen m-Jod-o-Amidochinolin ersetzte ich dann nach Sandmeyer mittels Kupferchlorür über die Diazoverbindung die Amidogruppe durch Chlor und erhielt bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdampf ein schnell erstarrendes Öl, das nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol in weißen Nädelchen ausfiel und einen Schmelzpunkt von 95° zeigte.

[1]) Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1909.

Analyse:

Jod- und Chlorbestimmung.

Sbst.: 0,1323 g, AgCl u. AgJ: 0,1732 g.

(C_9H_5ClJN. Mol.-Gew. 289,5.)

Abnahme im Chlorstrom 0,0422 g.

Berechnet:	Gefunden:
56,13 % J u. Cl	56,23 % J. u. Cl.
43,87 % J	44,29 % J.
12,26 % Cl	12,11 % Cl.

Um das m-Jod-o-Chlorchinolin auch auf dem zweiten Weg zu gewinnen, mußte ich zunächst das o-Chlor-m-Amido-Chinolin nach den Angaben von Nicodemus[1]) darstellen. Als Ausgangsmaterial diente mir m-Amido-Chinolin, das ich in Eisessiglösung bromierte. Das entstandene, bereits von Nicodemus beschriebene o-Brom-m-Amidochinolin wurde, um den Austausch des Broms gegen Chlor herbeizuführen, mit konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden im Bombenrohr erhitzt. Das so gewonnene o-Chlor-m-Amidochinolin stimmt im Schmelzpunkt und den sonstigen Eigenschaften mit dem ebenfalls von Nicodemus beschriebenen Stoff überein.

In der üblichen Weise ersetzte ich die Amidogruppe durch Jod und erhielt so ebenfalls das oben beschriebene, bei 95° schmelzende m-Jod-o-Chlor-Chinolin.

Als Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen diente das zuerst von Edinger und Lubberger[1]) dargestellte und später von Monath[2]) in seinen Derivaten eingehender untersuchte β-Chlor-Chinolin. Dieses nitrierte ich nach der von Monath gegebenen Vorschrift und erhielt das Gemisch der beiden mono-

[1]) Inaug.-Diss. Freiburg, 1907.

Nitro-Derivate: ana-Nitro-β-Chlor-Chinolin und o-Nitro-β-Chlor-Chinolin. Ich reduzierte das Gemisch der beiden Isomeren nach Monaths Angaben und trennte die beiden Amido-β-Chlorchinoline durch Destillation mit Wasserdampf. Da nur das ortho-Derivat übergeht und das andere vollständig im Destillierkolben zurückbleibt, so ist die Trennung der beiden Isomeren leicht und sicher zu bewerkstelligen.

Wie bereits Monath gezeigt hat, bilden sich die beiden Amidoderivate in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen; vom ana-Amido-β-Chlor-Chinolin erhielt ich eine gute Ausbeute, vom o-Amido-β-Chlor-Chinolin nur eine recht geringe Menge. Ich verarbeitete nun zunächst das ana-Amido-Derivat auf das entsprechende Jodprodukt.

β-Chlor-ana-Jodchinolin.

Ich löste 5 g des ana-Amido-β-Chlorchinolins in 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Wasser, diazotierte unter guter Eiskühlung mit der nötigen Menge Natriumnitrit und ließ dann eine Lösung von 12,5 g Jodkalium langsam zufließen. Nach beendeter Reaktion machte ich das Gemisch alkalisch und unterwarf es der Destillation mit Wasserdampf. Der Stoff ging als weiße feste Masse über, die aus Alkohol in feinen weißen Nadeln auskristallisierte, deren Schmelzpunkt bei 139° liegt.

Analyse:

Jod- und Chlorbestimmung.

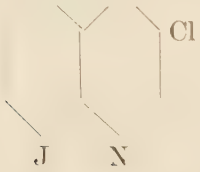
Sbst.: 0,1405 g, AgCl u. AgJ: 0,1850 g.

(C_9H_5ClJN. Mol.-Gew. 289,5.)

Abnahme im Chlorstrom 0,0444 g.

Berechnet:	Gefunden:
56,13 % J u. Cl	56,33 % J u. Cl.
43,86 % J	43,84 % J.
12,24 % Cl	12,49 % Cl.

β-Chlor-ortho-Jod-Chinolin.



Das in geringer Menge erhaltene β-Chlor-o-Amido-Chinolin wurde in üblicher Weise in das Jodprodukt übergeführt. Bei der Destillation der alkalisch gemachten Reaktionsmasse mit Wasserdampf ging das Jodchlorchinolin in Form von weißen Nädelchen über. Aus Alkohol umkristallisiert bildet der Stoff weiße, am Licht sich bald rötlich färbende, feine Nadeln, die bei 95° schmelzen.

Analyse:

Jod- und Chlorbestimmung.

Sbst.: 0,1351 g, AgCl u. AgJ: 0,1758 g.

(C_9H_5ClJN. Mol.-Gew. 289,5.)

Abnahme im Chlorstrom 0,0422 g.

Berechnet:	Gefunden:
56,13 % J u. Cl	55,89 % J u. Cl.
43,89 % J	43,36 % J.
12,24 % Cl	12,33 % Cl.

Nach den bei den Chinolinderivaten geltenden Orientierungsregeln war mit Sicherheit anzunehmen, daß bei der direkten Nitrierung aus dem β-Chlor-ana-Jodchinolin die ortho-Nitroverbindung und aus dem β-Chlor-o-Jodchinolin die ana-Nitroverbindung entstehen würde. Und wenn diese Voraussetzung zutreffend war, so mußte aus den entsprechenden Amidoverbindungen durch Einführung von Jod für die Amidogruppe das gleiche Dijodprodukt, nämlich β-Chlor-ana-o-Dijodchinolin, gebildet werden, was auch durch den Versuch bestätigt wurde. Durch die Feststellung dieser Tatsache war auch der Stellungsnachweis für die Nitrogruppe in den Nitro-β-Chlorjodchinolinen geliefert.

β-Chlor-ana-Jod-ortho-Nitrochinolin.

Ich trug unter Eiskühlung 1 Gewichtsteil β-Chlor-ana-Jod-Chinolin in das 6fache Gewicht eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und konzentrierter Schwefelsäure ein. Die Nitrierung verlief glatt und gut; nach ungefähr halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch noch ungefähr eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in Eiswasser eingetragen. Es entstand ein gelber, flockiger Niederschlag von β-Chlor-ana-Jod-o-Nitro-Chinolin. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Aus dem alkalisch gemachten Filtrat schied sich nur noch eine ganz ge-

ringe Menge des Nitroproduktes ab, die denselben Schmelzpunkt von 160—161° zeigte. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet das β-Chlor-ana-Jod-o-Nitro-Chinolin schöne, konzentrisch gruppierte Nadeln, die bei 164° schmelzen.

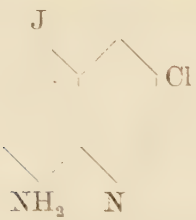
Analyse:

Stickstoffbestimmung.

Sbst.: 0,1268 g, N: 10,4 ccm (28°, 742 mm.)
($C_9H_4ClJN_2O_2$. Mol.-Gew. 334,5.)

Berechnet:	Gefunden:
8,38 % N	8,73 % N.

β-Chlor-ana-Jod-ortho-Amido-Chinolin.



Die Reduktion der Nitroverbindung wurde in folgender Weise ausgeführt:

In einen mit Wasser angerührten Brei von 35 g Eisenpulver, der mit wenig Essigsäure angesäuert war und auf dem Wasserbade erhitzt wurde, trug ich 5 g feinpulverisiertes β-Chlor-ana-Jod-o-Nitro-Chinolin unter fortwährendem Umrühren nach und nach ein. Die fast zur Trockne eingedampfte Reaktionsmasse machte ich mit etwas Natriumkarbonat alkalisch und kochte sie nach dem Erkalten einige Male mit Äther und dann mit Benzol am Rückflußkühler aus. Aus der bräunlichen ätherischen Lösung schied sich beim Verdunsten

des Lösungsmittels eine feste bräunliche Masse aus, die einen Schmelzpunkt von 171° zeigte. Aus der Benzollösung kristallisierten schöne gelbliche Nadeln von gleichem Schmelzpunkt aus. Der Stoff kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 176°.

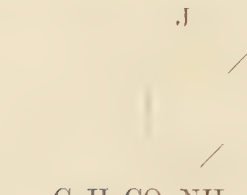
Analyse:

Stickstoffbestimmung.

Sbst.: 0,1328 g, N: 11,1 ccm (25°, 742 mm.)
($C_9H_6ClN_2J$. Mol.-Gew. 304,5.)

Berechnet:	Gefunden:
9,20 % N	9,05 % N.

Benzoyl-ortho-Amido-β-Chlor-ana-Jod-Chinolin.



$C_6H_5CO \cdot NH$ N

Zur Charakterisierung des β-Chlor-ana-Jod-o-Amido-Chinolins wurde das Benzoylderivat nach Schotten-Baumann dargestellt.

Ich suspendierte zu diesem Zwecke die Amidoverbindung in Wasser und versetzte mit der nötigen Menge von Benzoylchlorid. Das Gemisch wurde dann mit einem Überschuß von Kalilauge so lange erwärmt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war.

Das Benzoyl-o-Amido-β-Chlor-ana-Jod-Chinolin schied sich beim Erkalten in Form von kleinen braunen Kristalldrusen aus, die nach dem Filtrieren und Auswaschen aus heißem Alkohol unter Zusatz von Wasser

umkristallisiert wurden. Man erhält bräunlich gefärbte Nadeln, die bei 168° schmelzen.

Analyse:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Sbst.: 0,1212 g, CO_2: 0,2095 g; H_2O: 0,0285 g.

($C_{16}H_{10}N_2ClJO$. Mol.-Gew. 408,5.)

Berechnet:	Gefunden:
47,00 % C	47,14 % C.
2,45 % H	2,63 % H.

β-Chlor-ana-ortho-Dijod-Chinolin.

Zur Darstellung dieses Stoffes löste ich das Amidoprodukt in Schwefelsäure und führte die Diazotierung und Einführung von Jod in der üblichen Weise aus. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht das gebildete Chlor-Dijodchinolin als weiße feste Substanz über, die sich zum Teil schon im Kühler absetzt. Das so erhaltene Produkt zeigt den Schmelzpunkt von 153°. Aus Alkohol kristallisiert das β-Chlor-o-ana-Dijodchinolin in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 155°.

Analyse:

Jod- und Chlorbestimmung.

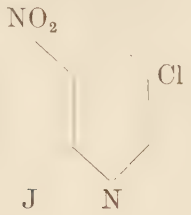
Sbst.: 0,1192 g, AgCl u. AgJ: 0,1780 g.

($C_9H_4NClJ_2$. Mol.-Gew. 415,5.)

Abnahme im Chlorstrom 0,0526.

Berechnet:	Gefunden:
69,85 % Cl u. J	70,46 % Cl u. J.
61,13 % J	61,23 % J.
8,53 % Cl	8,89 % Cl.

β-Chlor-ortho-Jod-ana-Nitro-Chinolin.



Um diese Verbindung zu erhalten, trug ich 1 Gewichtsteil des Chlorjodchinolins nach und nach in das sechsfache Gewicht von gleichen Mengen rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure ein. Schon nach kurzer Zeit stellte ich fest, daß die Reaktion eingetreten war, denn bei einer in Eiswasser gegossenen Probe des Gemisches trat kein Chinolingeruch mehr auf. Nach ungefähr halbstündigem Stehen des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur wurde es in viel Eiswasser gegossen, wobei das Nitroprodukt sofort in hellgelben Flocken ausfiel. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen zeigte es den Schmelzpunkt von 193°. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich gelbe Nadeln, die bei 196° schmolzen.

Analyse:

Stickstoffbestimmung.

Sbst.: 0,1298 g, N: 10,5 ccm (28°, 742 mm.)
($C_9H_4ClJN_2O_2$. Mol.-Gew. 334,5.)

Berechnet:	Gefunden:
8,38 % N	8,61 % N.

β-Chlor-ortho-Jod-ana-Amido-Chinolin.

Das Nitroprodukt wurde in gewohnter Weise mit Eisenpulver und Essigsäure reduziert und die fast zur Trockne eingedampfte Substanz mit Äther am Rückflußkühler gekocht. — Aus der braunen ätherischen Lösung schied sich nach dem Verdampfen des Äthers eine feste braune Masse ab, die aus Alkohol umkristallisiert wurde. Es fielen gelbe, bei 196° schmelzende Nädelchen aus.

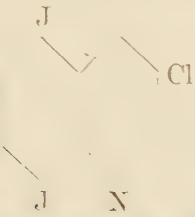
Analyse:

Stickstoffbestimmung.

Sbst.: 0,0960 g. N: 8,2 ccm (27°, 742 mm.)
($C_9H_6ClN_2J$. Mol.-Gew. 304,5)

Berechnet:	Gefunden:
9,20% N	9,15% N.

β-Chor-ana-ortho-Dijod-Chinolin.



Durch Einführung von Jod für die Amidogruppe mußte aus dem β-Chlor-o-Jod-ana-Amidochinolin das

nämliche, weiter oben schon beschriebene β-Chlor-Dijodchinolin erhalten werden, was auch in der Tat der Fall war.

Der Ersatz der Amidogruppe durch Jod wurde in der bekannten, hier schon öfters angegebenen Weise, ausgeführt. Die bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltene weiße Substanz zeigte den Schmelzpunkt von 153°. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildete der Stoff gelbe Nadeln, die in Übereinstimmung mit dem auf anderem Wege gewonnenen Produkt bei 155° schmolzen.

Zusammenstellung.

1. Das Jodmethylat des o-Jodchinolins kann nach der von Decker angegebenen Methode durch Oxydation mit alkalischer Ferricyankaliumlösung in das entsprechende Chinolon verwandelt werden.

2. Das o-Jodchinolin läßt sich leicht und in guter Ausbeute sulfurieren, und es entsteht die ana-Sulfosäure. Der Stellungsnachweis für die Sulfogruppe wurde dadurch geführt, daß sie durch die Nitrogruppe ersetzt und dadurch das bekannte -o-Jod-ana-Nitrochinolin erhalten wurde.

3. Von der Sulfosäure sind einige Salze, Ester und Betaine, sowie auch Chlorid und Amid dargestellt und untersucht worden.

4. ana-Chlor-o-Jodchinolin, ortho-Chlor-ana-Jodchinolin und ana-Chlor-p-Jodchinolin, die von Hedw. Fraenkel aus den entsprechenden Jod-Amido-Chinolinen durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor nach Sandmeyer dargestellt wurden, sind auch auf dem umgekehrten Weg, nämlich aus den betreffenden Chlor-Amido-Chinolinen durch Einführung von Jod über die Diazoverbindung zu erhalten.

5. m-Chlor-o-Jod-Chinolin und o-Chlor-m-Jod-Chinolin die bisher noch nicht bekannt waren, sind ebenfalls dargestellt worden, und zwar letzteres auf zwei Wegen, nämlich einerseits aus dem Jodamido- und andererseits aus dem Chloramidochinolin.

6. Die von Howitz in Gemeinschaft mit Schweißtal, R. Kern, Nicodemus und Anderen gemachte

Beobachtung, daß in solchen Bromamidochinolinen, die Brom und Amidogruppe in o-Stellung zueinander enthalten, bei der Einführung von Chlor über die Diazoverbindung nach Sandmeyer auch das Bromatom durch Chlor ersetzt wird und Dichlorchinoline entstehen, konnte ich auch beim m-Brom-o-Amido-Chinolin bestätigen. Auch aus ihm wird bei Ausführung der Sandmeyerschen Reaktion mittels Kupferchlorür das entsprechende Dichlorchinolin gebildet.

7. Vom β-Chlorchinolin ausgehend stellte ich über die Nitro- und Amidoverbindungen sowohl β-Chlor-ana-Jod- als auch β-Chlor-o-Jod-Chinolin dar.

8. Diese beiden Chlorjodchinoline wurden nitriert und die erhaltenen Nitroderivate durch Reduktion in die betreffenden Amine übergeführt. — Von letzterem sind zur Charakterisierung Benzoyl- und Acetylderivate hergestellt worden.

9. Aus den beiden β-Chlor-Jod-Amidochinolinen konnte durch Einführung von Jod für die Amidogruppe das gleiche Dijodprodukt, nämlich β-Chlor-o-ana- Dijodchinolin gewonnen werden. Dadurch ist auch der bestimmte Beweis geliefert, daß beim Nitrieren des β-Chlor-o-Jod-Chinolins die ana-Nitro-Verbindung entsteht, und umgekehrt, was nach den bei Chinolinderivaten gemachten Erfahrungen vorauszusehen war.

Herrn Prof. Dr. Howitz sei an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die mir bei Ausführung derselben zuteil gewordene Unterstützung herzlichst gedankt.

Gleichfalls sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. L. Gattermann für das mir stets bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.